

21-09-04 16:27

From: GORODISSKY & PARTNERS

085-9376104

T-388 P.02/04 F-772

4703-113 P.02/04 F-772

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный
комитет по делам
изобретений
и открытий СССР

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявленное от авт. свидетельства № —

Заявлено 07.I.1965 (№ 937106/23-5)

с присоединением заявки № —

Приоритет —

Опубликовано 09.X.1965. Бюллетень № 20

Дата опубликования описания 6.XII.1965

175651

ВСЕСОЮЗНАЯ
ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

Кл. 39с, 16

МПК С 08g

УДК 678.873:678.85
(088.8)

СОВЕТ 7/9/65

Авторы
изобретения

В. В. Коршак, В. А. Сергеев и В. К. Шнтиков

Заявитель

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ

Известен способ получения фосфорсодержащих полиэфиров путем конденсации хлорангидридов или эфиров кислот фосфора с двухатомными фенолами, например с гидрохиноном или резорцином.

Предлагается при синтезе фосфорсодержащих полиэфиров в качестве двухатомного фенола применить фенолфталеин.

Применение указанного бисфенола позволяет получать фосфорсодержащие полиэфиры, которые могут быть применены в качестве пропиточных составов, а также для получения термостойких материалов, получаемых после отверждения указанных полиэфиров обычными методами, применяемыми для отверждения смол. Кроме того, применение фенолфталеина, имеющего лактонный цикл, для синтеза фосфорсодержащих полиэфиров обуславливает склонность последних к реакциям уплотнения при термическом воздействии, приводящем к получению фосфорсодержащего вторичного полимера (кокса) с высоким выходом и с более высоким содержанием фосфора, чем у исходных полиэфиров.

Получают предлагаемые фосфорсодержащие полиэфиры поликонденсацией хлорокиси фосфора и фенолфталеина в присутствии растворителя и аммиака для связывания выделя-

ющегося хлористого водорода или путем полиэтерификации дифенилового эфира метилфосфиновой кислоты и трифенилфосфата фенолфталеином.

Пример 1. Конденсация фенолфталеина с хлорокисью фосфора (молярное соотношение 3:1). В трехгорлую колбу емкостью 1,5 л. снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником, загружают 75,0 г (0,236 моль) фенолфталеина, 23,8 г сухого триэтиламина и 500 мл сухого диоксиана. Смесь перемешивают до полного растворения фенолфталеина (если необходимо, реакционную смесь слегка подогревают). После этого к реакционной массе прикапывают раствор 12,0 г (0,0786 моль) хлорокиси фосфора в 200 мл сухого диоксиана. Смесь выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1,5 час и оставляют на ночь. Выпавший осадок сероватокислого триэтиламина отфильтровывают, из фильтрата отгоняют диоксан в вакууме водоструйного насоса. Получают белый объемный порошок, растворимый в ацетоне, спирте и диоксане. Выход 78,0 г (97,2% от теоретического).

Температура каплепадения по Уббеллоде 82—83°. Продукт имеет следующий элементный состав:

Подписан группа № 160

BEST AVAILABLE COPY

175661

3

Найдено, %: С 70,36; 70,42; Н 4,58; 4,83; Р 2,99, 3,04.

Число гидроксильных групп, определенных по Вертелю, найдено равным 2,9%. При стоянии на воздухе в течение пяти дней при комнатной температуре вес продукта практически не изменялся. Полученный продукт при 180°С отверждается в присутствии 8—10% уротропина в течение 2—2,5 час. Процент экстрагируемых ацетоном (при кипении в течение 3 час) из отвержденного образца составляет 40,6%. После экстракции содержание фосфора в полученном продукте 3,19%.

При термообработке отвержденного и экстрагированного продукта в муфельной печи до 900°С образуется вторичный полимер (кокс), содержащий 4,3% фосфора и 84,91% углерода.

Пример 2. Конденсация фенолфталеина с дифениловым эфиром метилфосфиновой кислоты (молярное соотношение 2:1). В поликонденсационную пробирку, снабженную холодильником Либиха и вводом для азота, загружают 10,0 г (0,0403 моль) дифенилового эфира метилфосфиновой кислоты и 25,6 г (0,0806 моль) фенолфталеина. Нагревают при 260°С в течение 1,5 час, затем в вакууме водоструйного насоса (30 мм рт. ст.) при 200°С в течение 6 час. В процессе полиэтерификации отгоняется фенол. Выход продукта 27,43 г (97,9% от теоретического). Продукт растворяется в ацетоне, диметилформамиде, частично растворяется в спирте.

Найдено, %: С 70,61 и 70,89; Н 4,49 и 3,89; Р 3,77 и 4,47.

Вычислено, %: С 70,48; Н 4,15; Р 4,44.



Температура каплепадения 131—132°.

Пример 3. Конденсация фенолфталеина с дифениловым эфиром метилфосфиновой кислоты (молярное соотношение 1:1). В поликонденсационную пробирку, снабженную холодильником Либиха и вводом для азота, загружают 12,8 г (0,0403 моль) фенолфталеина и 10,0 г (0,0403 моль) дифенилового эфира метилфосфиновой кислоты. Реакционную смесь нагревают при 240°С в течение часа и затем в вакууме водоструйного насоса (20 мм рт. ст.) в течение 6 час при 220°С. В процессе полиэтерификации отгоняется фенол. Часть продукта прогревают еще раз в вакууме масляного насоса (5—6 мм рт. ст.) при 220°С в течение 3 час. Вязкость 3%-ых растворов полученных полимеров: до прогрева $\eta_{sp}/c = 0,10$, после прогрева $\eta_{sp}/c = 0,11$.

Прогретый в вакууме (5—6 мм рт. ст.) продукт пересаживают из раствора ацетона в петролейный эфир. Температура каплепадения пересаживаемого продукта 143—151°С.

Найдено, % С 66,08 и 66,20; Н 4,56 и 4,68; Р 6,21 и 6,19.

4

Вычислено, %: С 66,67; Н 3,96; Р 8,20.



Пример 4. Конденсация фенолфталеина с трифенилфосфатом (молярное соотношение 2:1). В поликонденсационную пробирку загружают 15 г (0,0472 моль) фенолфталеина и 5 г (0,023 моль) трифенилфосфата. Реакционную смесь нагревают в токе азота при 270—280°С в течение 3 час и затем в вакууме водоструйного насоса (30 мм рт. ст.) при 220—230°С в течение 6 час. В процессе полиэтерификации из реакционной массы отгоняется фенол. Выход продукта 14,04 г (89,6% от теоретического). Продукт растворяется в ацетоне, спирте и диоксане. Температура каплепадения по Уббеллоиде 131—132°.

Найдено, %: С 72,82; Н 4,19; Р 1,73.

Продукт отверждается в присутствии 16,6 вес. % уротропина при 180°С в течение 1 час 20 мин. Процент экстрагируемых ацетоном (при кипении в течение 3 час) из отвержденного образца составляет 45,0%. После экстракции в полученном продукте содержится соответственно 0,9; 74,45 и 5,86% фосфора, углерода и водорода. При термообработке отвержденного и экстрагированного продукта в муфельной печи до 900°С в атмосфере азота образуется вторичный полимер (кокс) с выходом 63,6%, содержащий 77,28% углерода, 1,84% водорода и 1,79% фосфора и выделяются жидкие (22,6%) и газообразные (201,7 мл/г навески) продукты.

Пример 5. Конденсация фенолфталеина с трифенилфосфатом (молярное соотношение 3:1). В поликонденсационную пробирку загружают 29,3 г (0,0921 моль) фенолфталеина и 10,0 г (0,0307 моль) трифенилфосфата. Реакционную смесь нагревают в токе азота при 270—280°С в течение 2 час и в вакууме водоструйного насоса (55 мм рт. ст.) при 230—240°С в течение 6 час. В процессе полиэтерификации из реакционной массы отгоняется фенол. Полученный продукт имеет температуру каплепадения по Уббеллоиде 136—137°.

Состав продукта, в %: С 70,57; Н 4,20; Р 4,92. Продукт отверждается в присутствии 30 вес. % уротропина при 180°С в течение 3 час. Процент экстрагируемых ацетоном (при кипении в течение 3 час) из отвержденного образца составляет 17,0%. Элементарный состав продукта после экстракции, в %: С 66,91; Н 4,54; Р 3,85.

При термообработке отвержденного и экстрагированного продукта в муфельной печи до 900°С в атмосфере азота образуется вторичный полимер (кокс) с выходом 59,5%, содержащий 75,22% углерода, 1,69% водорода и 5,47% фосфора и выделяются жидкие (21,5%) и газообразные (221,2 мл/г навески) продукты.

BEST AVAILABLE COPY

21-08-04 18:28

From-GORODISSKY & PARTNERS

085-9376104

T-988 P.04/04 F-772

Б

175651

Предмет изобретения

Способ получения фосфорсодержащих полиэфиров путем конденсации хлорангидридов или эфиров кислот фосфора с двухатомными

6

фенолами, отличающийся тем, что, с целью расширения ассортимента термостойких фосфорсодержащих полимеров, в качестве двухатомного фенола применяют фенолфталеин.

5

Составитель Л. Чурсина
Редактор Н. П. Белинская Техред Т. П. Куряко Корректор Г. П. Зикина
Заказ 8392-11 Тираж 875 Формат бум. 60x90^{1/2} Объем 0,28 лтд. л. Цена 3 коп.
ЦНИИПИ Государственного комитета по делам изобретений и открытий СССР
Москва, Центр, пр. Серова, д. 4
Типография, пр. Сапунова, 2

BEST AVAILABLE COPY